

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039855 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 287/00**,
279/00, 257/02, C08L 51/00, C08F 297/04, 36/04, 4/42

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/011623**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Oktober 2003 (21.10.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 280.3

28. Oktober 2002 (28.10.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DESBOIS, Philippe**
[FR/DE]; Immengartenstr. 31a, 67487 Maikammer (DE).
KLEE, Uwe [DE/DE]; Maxdorfer Str.51, 67245 Lamb-
sheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

54012
040410

(54) Title: METHOD FOR THE ANIONIC POLYMERISATION OF HIGH-IMPACT POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ANIONISCHEN POLYMERISATION VON SCHLAGZÄHEM POLYSTYROL

(57) Abstract: The invention relates to an anionic polymerisation method for producing impact-resistant polystyrene, according to which 1) a rubber solution is produced from diene monomers or diene and styrene monomers by anionic solvent polymerisation using lithium organyl, 2) aluminium organyl is added until the molar ratio Al/Li > 1, (or > 0.5 for dialkylaluminium phenolates), 3) a styrene monomer is added, 4) lithium organyl or lithium organyl and aluminium organyl is/are added until the molar ratio Al/Li < 1, (or < 0.5 for dialkylaluminium phenolates) and the mixture is then polymerised.

(57) Zusammenfassung: Anionisches Polymerisationsverfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol, bei dem man 1) aus Dienmonomeren oder Dien- und Styrolmonomeren durch anionische Lösungspolymerisation mit Lithiumorganyl eine Kautschuklösung herstellt, 2) soviel Aluminiumorganyl zufügt, dass das Molverhältnis Al/Li > 1 (bzw. bei Dialkylaluminiumphenolaten > 0,5) ist, 3) Styrolmonomer hinzufügt, 4) soviel Lithiumorganyl oder Lithiumorganyl und Aluminiumorganyl zufügt, dass das Molverhältnis Al/Li < 1 (bzw. bei Dialkylaluminiumphenolaten < 0,5) ist, und die Mischung polymerisiert.

This Page Blank (usnto)

Verfahren zur anionischen Polymerisation von schlagzähem Polystyrol

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch anionische Polymerisation.

Außerdem betrifft die Erfindung das nach dem Verfahren erhältliche schlagzähe Polystyrol, die Verwendung des schlagzähem Polystyrols zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und
10 Schäume, sowie die Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus dem schlagzähem Polystyrol.

Zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol (HIPS, high impact polystyrene) sind verschiedene kontinuierliche oder diskontinuierliche, radikalische oder anionische, in Lösung oder in Suspension ablaufende Polymerisationsverfahren bekannt, siehe z.B. Ullmanns Enzyklopädie der
15 Technischen Chemie, Vol. A21, VCH Verlag Weinheim 1992, S. 615-625. Bei diesen Verfahren wird ein Kautschuk (z.B. Polybutadien oder Styrol-Butadien-Blockcopolymere) beispielsweise anionisch oder radikalisch hergestellt und in monomerem Styrol gelöst. Das Styrol wird danach z.B. radikalisch oder anionisch polymerisiert. Im Verlauf der Polystyrolbildung tritt Phaseninversion ein: die Kautschukphase ist in einer Polystyrolmatrix dispergiert.

20 Die durch anionische Polymerisation erhaltenen schlagzähem Polystyrole weisen gegenüber den auf radikalischem Wege erhaltene Produkten einige Vorteile auf, u.a. geringere Restmonomeren- und Oligomergehalte. Bei der radikalischen Polymerisation verläuft die Reaktion über freie Radikale und es werden z.B. peroxidische Initiatoren verwendet, wogegen die anionische
25 Polymerisation über "lebende" Carbanionen abläuft und beispielsweise Alkalimetallorganylverbindungen als Initiatoren verwendet werden.

Die anionische Polymerisation verläuft wesentlich schneller und führt zu höheren Umsätzen, als die radikalische Polymerisation. Die Temperaturkontrolle der exothermen Reaktion ist aufgrund
30 der hohen Geschwindigkeit schwierig. Dem kann man unter Verwendung von sogenannten Retardern (etwa Al-, Zn- oder Mg-Organylverbindungen) begegnen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit senken. Die Viskosität der Reaktionsmischung nimmt bei der anionischen Kautschukherstellung in der Regel so schnell zu, daß sich wegen schlechter Durchmischung unerwünschte „hot spots“ im Reaktor bilden und sich darüber hinaus der gebildete Kautschuk
35 schlecht handhaben lässt: eine Förderung des Kautschuks durch Pumpen wird unmöglich. Dieses Viskositätsproblem lässt sich durch Verdünnung der Reaktionsmischung mit einem inerten Lösungsmittel vermeiden, was jedoch die Produktivität des Gesamtverfahrens verschlechtert und eine zeit- und energieaufwendige Entgasung des Endproduktes HIPS erfordert, um das Lösungsmittel wieder zu entfernen.

In der WO-A 01/10917 wird ein anionisches Verfahren zur HIPS-Herstellung beschrieben, bei dem zunächst ein in einem Vinylaromaten gelöstes Dienmonomer mit einem Alkylolithium-Initiator anionisch zu einem niedermolekularen Polydien polymerisiert wird. Danach setzt man Trialkylaluminium in molarem Überschuß gegenüber dem Alkylolithium hinzu, verdünnt mit weiterem Vinylaromat und koppelt die niedermolekularen "lebenden" Polydienketten mit einem Kopplungsmittel zu einem hochmolekularen Polydien. Diese Lösung des Polydiens in Vinylaromat kann zu HIPS weiterpolymerisiert werden. Nachteilig am beschriebenen Verfahren ist insbesondere, daß wegen der Kopplungsreaktion größere Mengen des teuren Alkylolithium verwendet werden müssen (pro lebender Polydienkette ein Li-Atom).

Die WO-A 98/07766 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol, bei dem in einer ersten Reaktionszone mittels anionischer Lösungspolymerisation ein Dienpolymerisat hergestellt wird, in einer zweiten Reaktionszone bis zur Phaseninversion anionisch oder radikalisch weiter polymerisiert wird, wobei Abbruch- oder Kopplungsmittel, Vinylaromat und/oder weiterer Initiator zugefügt werden können, und in einer dritten Zone mit erneut zugefügtem Vinylaromat zuende polymerisiert wird. Gemäß den Beispielen 15 bis 18 wird in einem ersten Reaktor aus Butadien- und Styrolmonomer unter Verwendung einer vorgemischten Katalysatorlösung aus sec.-Butyllithium-Initiator und Dibutylmagnesium-Retarder (Molverhältnis $Mg/Li > 1$) ein in Styrolmonomer gelöster Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuk hergestellt, in einem zweiten Reaktor mit Kettenabbruchmittel und mit einer vorgemischten Katalysatorlösung (Zusammensetzung wie vor, Molverhältnis $Mg/Li > 1$), oder mit sec.-Butyllithium alleine, versetzt, und in einem dritten Reaktor auspolymerisiert.

Die WO-A 99/40135 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol, bei dem man aus Butadien und Styrol unter Lösungsmittelzusatz durch anionische Polymerisation eine Kautschuklösung herstellt, mit einem Abbruch- oder Kopplungsmittel umsetzt, mit Vinylaromat verdünnt und schließlich die Mischung zum HIPS auspolymerisiert. Durch die Kopplungsreaktion bzw. Abbruchreaktion wird die Kautschuklösung terminiert. In den Beispielen 10 und 11 wird ein in Styrol gelöster, mit sec.-Butyllithium anionisch hergestellter und einem Kopplungsmittel terminierter Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuk mit weiterem Styrol und einer Mischung aus sec.-Butyllithium und Triisobutylaluminium-Retarder versetzt und die Mischung zum HIPS auspolymerisiert.

Die beiden vorgenannten Verfahren sind apparativ aufwendig bzw. erfordern die Verwendung von Abbruch- oder Kopplungsmitteln bei der Kautschuksynthese, was die HIPS-Herstellung verkompliziert und verteuert.

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch anionische Polymerisation bereitzustellen, bei dem zur Kautschuksynthese keine Kopplungsmittel oder Abbruchmittel mitverwendet werden müssen. Außerdem sollte ein Verfahren bereitgestellt werden, bei dem die Kautschuklösung einen höheren Feststoffgehalt aufweist als bei den Verfahren des Standes der Technik und so die Kapazität des Verfahrens verbessert ist, sowie die Lösungsmittelentfernung vereinfacht ist. Diese Vorteile sollten nicht zu Lasten der thermischen und mechanischen Eigenschaften des HIPS gehen.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- 1) aus Dienmonomeren, oder aus Dienmonomeren und Styrolmonomeren, durch anionische Polymerisation mit einem Lithiumorganyl als Initiator und unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, eine Kautschuklösung herstellt,
- 2) der erhaltenen Kautschuklösung ein Aluminiumorganyl in einer solchen Menge zufügt, daß das Molverhältnis Aluminium/Lithium in der Kautschuklösung größer als eins ist, bzw. bei Verwendung eines Dialkylaluminiumphenolates als Aluminiumorganyl größer als 0,5 ist,
- 3) der erhaltenen Lösung Styrolmonomer zufügt,
- 4) der erhaltenen Mischung Lithiumorganyl, oder Lithiumorganyl und Aluminiumorganyl, in einer solchen Menge zufügt, daß das Molverhältnis Aluminium/Lithium in der Mischung kleiner als eins ist, bzw. bei Verwendung eines Dialkylaluminiumphenolates als Aluminiumorganyl kleiner als 0,5 ist, und die Mischung anionisch polymerisiert.

Außerdem wurden das nach dem Verfahren erhältliche schlagzähe Polystyrol, die Verwendung des schlagzähem Polystyrols zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie die Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus dem schlagzähem Polystyrol, gefunden.

Bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Von den genannten Verfahren des Standes der Technik unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch, daß als Retarder Aluminiumorganyle statt Magnesiumorganyle verwendet werden, daß keine Abbruch- oder Kopplungsmittel bei der Herstellung der Kautschuks verwendet werden müssen, daß in den einzelnen Verfahrensstufen 1) bis 4) definierte und un-

terschiedliche Molverhältnisse Al/Li vorliegen, und daß bei der Herstellung der Kautschuklösung keine Retarder mitverwendet werden.

Die einzelnen Stufen 1) bis 4) des Verfahrens werden nachfolgend näher erläutert.

5

Stufe 1)

In der ersten Stufe stellt man aus Dienmonomeren, oder aus Dienmonomeren und Styrolmonomeren, durch anionische Polymerisation mit einem Lithiumorganyl als Initiator und unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, eine Kautschuklösung her.

10

Als Dienmonomere kommen z.B. 1,3-Butadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, Isopren und Piperylen in Betracht. 1,3-Butadien und Isopren sind bevorzugt, insbesondere 1,3-Butadien (nachfolgend kurz als Butadien bezeichnet).

15

Als Styrolmonomere können neben oder in Mischung mit Styrol, auch vinylaromatische Monomere verwendet werden, die am aromatischen Ring und/oder an der C=C-Doppelbindung mit C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffresten substituiert sind. Bevorzugt verwendet man Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

20

Zweckmäßigerweise setzt man die Monomeren und sonstige Einsatzstoffe wie z.B. Lösungsmittel, in der verfahrenstypisch erforderlichen Reinheit ein, d.h. man entfernt störende Begleitstoffe wie Restfeuchte, polare Stoffe, Sauerstoff unmittelbar vor der Polymerisation in an sich bekannter Weise.

25

Weiterhin kann man zusätzlich zu den Styrol- und Dienmonomeren weitere Comonomere mitverwenden. Der Anteil der Comonomeren beträgt bevorzugt 0 bis 50, besonders bevorzugt 0 bis 30 und insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe 1) eingesetzten Monomeren.

30

Geeignete Comonomere sind z.B. Acrylate, insbesondere C₁₋₁₂-Alkylacrylate wie n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, und die entsprechenden Methacrylate, insbesondere C₁₋₁₂-Alkylmethacrylate wie Methylmethacrylat (MMA). Außerdem sind die in der DE-A 196 33 626 auf S. 3, Z. 5-50 unter M1 bis M10 genannten Monomere als Comonomere geeignet. Es wird ausdrücklich auf diese Schrift verwiesen.

35

Bevorzugt verwendet man als Dienmonomer Butadien und als Styrolmonomer Styrol.

Die - als solche bekannten - Kautschuke werden durch anionische Polymerisation in an sich bekannter Weise hergestellt.

5

Als Organyle werden nachfolgend die metallorganischen Verbindungen der genannten Elemente mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff sigma-Bindung verstanden, insbesondere die Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall
10 enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse erhältlich. Es können auch Mischungen verschiedener Metallorganyle verwendet werden.

Als Initiatoren für die anionische Polymerisation werden Lithiumorganyle eingesetzt wie Ethyl-,
15 Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylen-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium, oder multifunktionelle Lithiumorganyle wie 1,4-Dilithiobutan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Bevorzugt verwendet man sec.-Butyllithium (s-Buli).

20 Die benötigte Menge an Lithiumorganyl richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In der Regel liegt sie im Bereich von 1 ppm(w) bis 2 Gew.-%, bevorzugt 100 ppm(w) bis 1 Gew.%, insbesondere 1000 bis 10 000 ppm(w), bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

25 Es können auch verschiedene Lithiumorganyle gemeinsam verwendet werden.

Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt (Lösungspolymerisation). Bevorzugt ist das Lösungsmittel unter den Polymerisationsbedingungen inert. Geeignet sind insbesondere aliphatische, isocyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlen-
30 wasserstoffgemische, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Pentan, Heptan, Octan, Cyclohexan oder Methylcyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 95°C verwendet. Besonders bevorzugt verwendet man Toluol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden bei der Herstellung der Kautschuklösung (also in
35 Stufe 1) des Verfahrens) keine Verbindungen mitverwendet, die retardierend auf die anionische Polymerisation wirken. Bevorzugt verwendet man demnach in Stufe 1) keine Retarder (= polymerisationsgeschwindigkeits-verringende Zusätze).

Dies hat den Vorteil, dass die Kautschuksynthese, also derjenige Verfahrensschritt, der in der Regel die Produktionskapazität des Gesamtverfahrens zur HIPS-Herstellung bestimmt, schneller abläuft. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist demnach die Kautschuksynthese nicht mehr das kapazitätsbestimmende "Nadelöhr" des HIPS-Verfahrens.

5

Verwendet man allein Dienmonomere zur Herstellung des Kautschuks, so erhält man in Stufe 1) einen Homopolydienkautschuk. Bevorzugt ist in diesem Fall Homopolybutadienkautschuk, kurz Polybutadien. Besonders bevorzugt weist das Polybutadien ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 30 000 bis 300 000, insbesondere 50 000 bis 250 000 und besonders bevorzugt 10 60 000 bis 200 000 g/mol, auf. Das M_w wird in bekannter Weise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polybutadien-Kalibrationsstandards bestimmt, üblicherweise in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel.

Verwendet man neben Dienmonomeren auch Styrolmonomere als Kautschukmonomere, so 15 erhält man einen Dien-Styrolmonomer-Copolymerkautschuk. Bevorzugt einen Butadien-Styrol-Copolymerkautschuk. Darin können die Butadien- und Styroleinheiten statistisch oder - bevorzugt - blockweise angeordnet sein. Die letztgenannten Copolymere werden üblicherweise als Styrol-Butadien-Blockcopolymere bezeichnet und sind bevorzugt.

20 Demnach ist der Kautschuk bevorzugt ausgewählt aus Polybutadien und Styrol-Butadien-Blockcopolymeren.

Die Styrol-Butadien-Blockcopolymere können z.B. lineare Zweiblock-Copolymere S-B oder Dreiblock-Copolymere S-B-S bzw. B-S-B sein (S = Styrolblock, B = Butadienblock), wie man 25 sie durch anionische Polymerisation nach an sich bekannten Verfahren erhält. Die Blockstruktur entsteht im wesentlichen dadurch, daß man zunächst Styrol alleine anionisch polymerisiert, wodurch ein Styrolblock entsteht. Nach Verbrauch der Styrolmonomere wechselt man das Monomere, indem man monomeres Butadien zufügt und anionisch zu einem Butadienblock polymerisiert (sog. sequentielle Polymerisation). Das erhaltene Zweiblockpolymere S-B kann durch 30 erneuten Monomerenwechsel auf Styrol zu einem Dreiblockpolymeren S-B-S polymerisiert werden, falls gewünscht. Entsprechendes gilt sinngemäß für Dreiblockcopolymere B-S-B.

Bei den Dreiblockcopolymeren können die beiden Styrol-Blöcke gleich groß (gleiches Molekulargewicht, also symmetrischer Aufbau S_1-B-S_1) oder verschieden groß (unterschiedliches Molekulargewicht also unsymmetrischer Aufbau S_1-B-S_2) sein. Gleiches gilt sinngemäß für die 35 beiden Butadien-Blöcke der Blockcopolymere B-S-B. Selbstverständlich sind auch Blockabfolgen S-S-B bzw. S_1-S_2-B , oder S-B-B bzw. $S-B_1-B_2$, möglich. Vorstehend stehen die Indices für die Blockgrößen (Blocklängen bzw. Molekulargewichte). Die Blockgrößen hängen beispiels-

weise ab von den verwendeten Monomermengen und den Polymerisationsbedingungen.

Anstelle der kautschukelastischen "weichen" Butadienblöcke B oder zusätzlich zu den Blöcken B können auch Blöcke B/S stehen. Die Blöcke B/S sind ebenfalls weich und enthalten Butadien und Styrol, beispielsweise statistisch verteilt oder als tapered-Struktur (tapered = Gradient von Styrol-reich nach Styrol-arm oder umgekehrt). Falls das Blockcopolymer mehrere B/S-Blöcke enthält, können die Absolutmengen, und die relativen Anteile, an Styrol und Butadien in den einzelnen B/S-Blöcken gleich oder verschieden (ergebend unterschiedliche Blöcke (B/S)₁, (B/S)₂, etc.) sein. Die Blöcke B/S werden - unabhängig davon, ob ihr Aufbau statistisch oder tapered oder andersartig ist - zusammenfassend auch als "gemischte" Blöcke bezeichnet.

Als Styrol-Butadien-Blockcopolymer sind auch Vier- und Polyblockcopolymer geeignet.

Die genannten Blockcopolymer können eine (vorstehend beschriebene) lineare Struktur oder auch verzweigte bzw. sternförmige Strukturen aufweisen. Verzweigte Blockcopolymer erhält man in bekannter Weise, z.B. durch Pfropfreaktionen von polymeren "Seitenästen" auf eine Polymer-Hauptkette.

Sternförmige Blockcopolymer sind z.B. durch Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel erhältlich. Solche Kopplungsmittel werden etwa in den US-PS 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 beschrieben. Bevorzugt sind epoxidierte Glyceride (z. B. epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl), Siliciumhalogenide wie SiCl₄, oder auch Divinylbenzol, außerdem polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide. Carbonate wie Diethylcarbonat oder Ethylencarbonat (1,3-Dioxolan-2-on) sind ebenfalls bevorzugt. Speziell für die Dimerisierung eignen sich auch Dichlordialkylsilane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat oder Ethylacetat.

Durch Kopplung gleicher oder verschiedener Polymerketten kann man symmetrische oder unsymmetrische Sternstrukturen herstellen, d.h. die einzelnen Sternäste können gleich oder verschieden sein, insbesondere verschiedene Blöcke S, B, B/S bzw. unterschiedliche Blockabfolgen enthalten. Weitere Einzelheiten zu sternförmigen Blockcopolymeren sind beispielsweise der WO-A 00/58380 zu entnehmen.

Der Restbutadiengehalt des verwendeten Kautschuks (z.B. Styrol-Butadien-Blockcopolymer oder Homopolybutadien) sollte unter 200 ppm, bevorzugt unter 50 ppm, insbesondere unter 5 ppm liegen.

Bevorzugt enthält der Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuk mindestens einen Butadienblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 50 000 bis 250 000, bevorzugt 140 000 bis 180 000 g/mol, beispielsweise etwa 160 000 bis 165 000 g/mol.

- 5 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform beträgt der Butadiengehalt des Kautschuks 70 bis 100, bevorzugt 75 bis 95 und besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf den Kautschuk ohne Lösungsmittel.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Feststoffgehalt (FG) der in Stufe 1) des Verfahrens erhaltenen Kautschuklösung 20 bis 40, insbesondere 25 bis 40 und besonders bevorzugt 28 bis 37 Gew.-%, beispielsweise etwa 30 bis 35 Gew.-%.

Stufe 2)

- 15 In der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man der in Stufe 1) erhaltenen Kautschuklösung ein Aluminiumorganyl in einer solchen Menge zu, daß das Molverhältnis Aluminium/Lithium in der Kautschuklösung größer als eins ist, d.h. nach Zufügen des Aluminiumorganyls beträgt in der erhaltenen Lösung das Molverhältnis $Al/Li > 1$.
- 20 Falls man als Aluminiumorganyl ein Dialkylaluminiumphenolat verwendet, fügt man es in einer solchen Menge zu, dass das Molverhältnis Al/Li in der Kautschuklösung größer als 0,5 ist, d.h. nach Zufügen des Dialkylaluminiumphenolates beträgt in der erhaltenen Lösung das Molverhältnis $Al/Li > 0,5$.
- 25 Bevorzugt fügt man soviel Al-organyl hinzu, daß das Molverhältnis Al/Li 1,01 bis 10, besonders bevorzugt 1,05 bis 2, beträgt. Demnach ist ein geringer molarer Überschuß an Aluminium bereits ausreichend.

- 30 Falls als Aluminiumorganyl ein Dialkylaluminiumphenolat verwendet, fügt man bevorzugt soviel hinzu, daß das Molverhältnis Al/Li 0,51 bis 10 beträgt.

- 35 Es besteht die Vorstellung, daß das Aluminiumorganyl bei einem Molverhältnis $Al/Li > 1$ als "Stopper" für die durch das Lithiumorganyl initiierte anionische Polymerisationsreaktion wirkt: durch die Zugabe des Al-organyls in Stufe 2) bis zu einem Molverhältnis $Al/Li > 1$ wird offenbar die in Stufe 1) begonnene anionische Polymerisation abgestoppt. Jedoch werden durch die Al-Organylzugabe die lebenden Polymerketten offenbar nicht terminiert, vielmehr leben sie weiter. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation durch den molaren Überschuss des Retarders Al-organyl auf null abgesenkt. Die Polymerisationsreaktion wird demnach offen-

bar durch die Al-organylzugabe in Stufe 2) nur - mit schlafenden, jedoch lebenden Polymerketten - "eingefroren", nicht jedoch abgebrochen.

Der vorstehende Absatz gilt sinngemäß auch für Dialkylaluminiumphenolate bei einem Mol-
5 verhältnis Al/Li > 0,5.

Als Aluminiumorganyle können solche der Formel R_3Al verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethylaluminium, Tri-iso-
10 butylaluminium (TIBA), Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium eingesetzt. Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele
15 sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Tetraisobutyldialuminoxan oder Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

Wie bereits erwähnt, sind auch Dialkylaluminiumphenolate als Aluminiumorganyl geeignet, z.B. Diisobutylaluminium(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat). Die Dialkylaluminiumphenolate stellen
20 insofern einen Sonderfall dar, als sie in anderen Mengen (Molverhältnissen) verwendet werden, siehe vorstehend.

Es können auch verschiedene Aluminiumorganyle gemeinsam verwendet werden.

25 In der Regel gibt man das Al-organyl in den zur Kautschuksynthese verwendeten Reaktor, siehe Erläuterungen bei Stufe 3).

Stufe 3)

30 In der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man der in Stufe 2) erhaltenen Lösung Styrolmonomer hinzu.

Als Styrolmonomer kommen die bei Stufe 1) genannten Styrolmonomere in Betracht, insbesondere Styrol. Wie in Stufe 1) können auch in Stufe 3) zusätzlich zum Styrolmonomer weitere Co-
35 monomere mitverwendet werden. Der Comonomeranteil beträgt bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe 3) eingesetzten Monomeren. Als Comonomere sind die bei Stufe 1) genannten Comonomere geeignet.

Bevorzugt verwendet man in Stufe 3) des Verfahrens neben Styrol keine weiteren Comonomeren.

Die in Stufe 3) zugefügten Styrolmonomere (und gegebenenfalls weitere Comonomere) dienen der Verdünnung der in Stufe 2) erhaltenen Kautschuklösung. Üblicherweise finden die Kautschuksynthese(Stufe 1)) und die Polymerisation der Styrol-Hartmatrix (Stufe 4), siehe unten) in verschiedenen Reaktoren statt, weshalb die Kautschuklösung vom Kautschuksynthese-Reaktor in den für die Hartmatrixpolymerisation verwendeten Reaktor transportiert werden muß. Die im allgemeinen hochviskose Kautschuklösung läßt sich nach dem Verdünnen mit Styrol auf einfache Weise durch Pumpen fördern. Ohne Verdünnung ist ein einfaches Umpumpen aufgrund der hohen Kautschukviskosität erschwert oder unmöglich, was aufwendigere Transportmittel erfordern würde.

Das in Stufe 3) zugefügte Styrolmonomer ist Verdünnungsmittel und zugleich Monomer für die Polymerisation der Styrol-Hartmatrix in der nachfolgenden Stufe 4) des Verfahrens. Im Unterschied zu den Verfahren des Standes der Technik wird also mit einem Reaktionspartner verdünnt, der zum Endprodukt umgesetzt wird (also nicht wieder entfernt werden muß), und nicht mit einem Lösungsmittel, das vom Endprodukt HIPS wieder abzutrennen wäre.

Da die anionische Polymerisationsreaktion in Stufe 2) durch Zugabe von Al-organyl abgestoppt (eingefroren) wurde und die Verdünnung mit Styrolmonomer das Al/Li-Molverhältnis nicht verändert, polymerisiert das in Stufe 3) zugefügte Styrolmonomer noch nicht, d.h. Stufe 3) des Verfahrens ist ebenso wie Stufe 2) kein Polymerisationsschritt.

Man erhält in Stufe 3) eine Mischung (Lösung) aus abgestopppter Kautschuklösung (Kautschuk und inertes Lösungsmittel) und Styrolmonomer. Diese Mischung wird in der nachfolgenden Stufe 4) zum HIPS polymerisiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Feststoffgehalt (FG) der in Stufe 3) des Verfahrens erhaltenen Mischung 5 bis 25, bevorzugt 14 bis 18 und besonders bevorzugt 15 bis 17 Gew.-%, beispielsweise etwa 16 bis 16,5 Gew.-%.

Stufe 4)

In der vierten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man der in Stufe 3) erhaltenen Mischung Lithiumorganyl, oder Lithiumorganyl und Aluminiumorganyl, in einer solchen Menge zu, daß das Molverhältnis Aluminium/Lithium in der Mischung kleiner als eins ist - d.h. nach Zufügen des Lithiumorganyls, bzw. des Lithium- und Aluminiumorganyls, beträgt in der erhalte-

nen Lösung das Molverhältnis $\text{Al/Li} < 1$ - und polymerisiert die Mischung anionisch.

- Falls man als Aluminiumorganyl ein Dialkylaluminiumphenolat verwendet, fügt man es in einer solchen Menge zu, dass das Molverhältnis Al/Li in der Kautschuklösung kleiner als 0,5 ist, d.h.
- 5 nach Zufügen des Dialkylaluminiumphenolates beträgt in der erhaltenen Lösung das Molverhältnis $\text{Al/Li} < 0,5$.

- Bevorzugt fügt man soviel Li-organyl, bzw. Li-organyl und Al-organyl, hinzu, daß das Molverhältnis Al/Li 0,5 bis 0,99, besonders bevorzugt 0,8 bis 0,97, beträgt. Demnach ist ein geringer molarer Überschuß an Lithium ausreichend.
- 10

Falls als Aluminiumorganyl ein Dialkylaluminiumphenolat verwendet, fügt man bevorzugt soviel hinzu, daß das Molverhältnis Al/Li 0,2 bis 0,49 beträgt.

- 15 Als Lithium- bzw. Aluminiumorganyle in Stufe 4) kommen die bei Stufe 1) bzw. 2) bereits genannten Verbindungen in Betracht. Man kann dabei in Stufe 1) und Stufe 4) verschiedene oder gleiche Li-organyle, sowie in Stufe 2) und Stufe 4) verschiedene oder gleiche Al-organyle, verwenden. Die Verwendung von gleichen Li- bzw. Al-organylen ist bevorzugt.
- 20 Es besteht die Vorstellung, daß die Polymerisationsreaktion, die in Stufe 2) des Verfahrens durch den molaren Al-Überschuß ($\text{Molverhältnis Al/Li} > 1$) abgestoppt (eingefroren) wurde, nunmehr in Stufe 4) durch den molaren Li-Überschuß wieder anläuft, quasi „auftaut“. Durch die Zugabe des Li-organyls bis zu einem Molverhältnis $\text{Al/Li} < 1$ wird Überschuß des Initiators Li-organyl eingestellt, der die zuvor abgestoppte anionische Polymerisation re-initiiert.
- 25 Der vorstehende Absatz gilt sinngemäß auch für den Sonderfall Dialkylaluminiumphenolate bei einem Molverhältnis $\text{Al/Li} < 0,5$.
- 30 Bei der in Stufe 4) re-initiierten Polymerisation polymerisieren vermutlich die Monomere sowohl an den lebenden Polymerketten der Kautschukmoleküle, als auch die Monomere mit sich selbst unter Bildung der Hartmatrix. In Stufe 4) findet demnach neben der Matrixpolymerisation offenbar auch eine Polymerisation am Kautschuk statt, also ein Kautschukwachstum. Insbesondere bei Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuken vergrößern sich offenbar in Stufe 4) die Styrolblöcke durch Anpolymerisieren von weiteren Styrol-Monomeren.
- 35 Demnach wird beim erfindungsgemäßen Verfahren vermutlich ein Teil der Kautschuksynthese zeitlich „nach hinten“ in die Verfahrensstufe Matrixpolymerisation verlagert. Dies macht das Gesamtverfahren, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt wie erwähnt in der Regel die

Kautschuksynthese ist, schneller.

Man kann den molaren Lithiumüberschuß durch Zugabe von Lithiumorganyl alleine, oder durch Zugabe von Lithiumorganyl und Aluminiumorganyl, einstellen. Letztere Variante ist bevorzugt, da die Zugabe von Li-organyl alleine in manchen Fällen ein zu schnelles Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation mit entsprechend problematischer Reaktionskontrolle zur Folge haben kann.

Dabei kann man Li -und Al-organyl getrennt voneinander oder -bevorzugt- als Mischung zufügen. Das Molverhältnis Al/Li in einer solchen Initiator-Retarder-Mischung aus Al-organyl und Li-organyl ist unkritisch und kann in weiten Grenzen variieren, beispielsweise Al/Li 0,1 bis 10. Wesentlich ist nur, daß in der in Stufe 4) des Verfahrens erhaltenen Reaktionsmischung das Molverhältnis Al/Li kleiner eins ist.

Es ist demnach zu unterscheiden zwischen dem unkritischen Molverhältnis Al/Li in der Initiator-Retarder-Mischung, und dem erfindungswesentlichen Molverhältnis Al/Li in der Reaktionsmischung in Stufe 4), enthaltend Kautschuk, Lösungsmittel und Li-organyl-Initiator aus Stufe 1), Al-organyl aus Stufe 2), verdünnendes Styrolmonomer aus Stufe 3) und weiteres Li-organyl, bzw. Li- und Al-organyl, aus Stufe 4).

Da in Stufe 2) bevorzugt nur ein geringer molarer Überschuß an Al eingestellt wurde, reicht in Stufe 4) bevorzugt die Zugabe einer Initiator-Retarder-Mischung mit recht geringem Li-Überschuß aus, um das Al/Li-Molverhältnis in der Reaktionsmischung auf den Zielwert (< 1) abzusenken. Beispielsweise kann man eine Initiator-Retarder-Mischung mit einem Molverhältnis Al/Li von etwa 0,9 verwenden.

Die vorstehenden Absätze gelten sinngemäß auch für den Sonderfall Dialkylaluminiumphenolate bei einem Molverhältnis Al/Li $< 0,5$.

Die verwendeten Li-organyle und Al-organyle in den Stufen 1), 2) und 4) werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als solche oder (bevorzugt) gelöst oder suspendiert in einem geeigneten Lösungsmittel verwendet.

Insbesondere die Herstellung der Initiator-Retarder-Mischung von Stufe 4) erfolgt bevorzugt unter Mitverwendung eines Lösungs- bzw. Suspendierungsmittels (je nach der Löslichkeit des Li-organyls bzw. des Al-organyls, nachfolgend zusammenfassend als Lösungsmittel bezeichnet). Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere inerte Kohlenwasserstoffe, z.B. aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie etwa Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Dekalin oder Paraffin-

öl, oder deren Gemische. Toluol ist besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man auch das Aluminiumorganyl von Stufe 2), gelöst in einem inerten Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol, ein.

5

Besonders bevorzugt nimmt man in Stufe 4) die anionische Polymerisation des Styrols in Gegenwart des Kautschuks in Gegenwart einer Initiatorzusammensetzung vor, die durch Vermischen des Lithiumorganyls mit Styrol, und anschließende Zugabe des Aluminiumorganyls erhältlich ist.

10

Insbesondere kann man die anionische Polymerisation von Stufe 4) in Gegenwart einer Initiatorzusammensetzung vornehmen, die durch Vermischen von sec.-Butyllithium und Styrol und anschließende Zugabe von Triisobutylaluminium (TIBA), erhältlich ist.

15

Es besteht die Vorstellung, dass sich aus Styrol und dem Li-organyl eine oligomere Polystyrol-Lithium-Verbindung aus Polystyrylanion und Lithiumkation $[\text{Polystyryl}]^+ \text{Li}^-$ bildet und die Polymerisation am Polystyrylanion abläuft.

20

Das Vermischen von Lithiumorganyl und Styrol erfolgt üblicherweise unter Rühren bei 0 bis 80°C, insbesondere 20 bis 50°C, besonders bevorzugt 20 bis 30°C, wozu erforderlichenfalls gekühlt werden muss. Bevorzugt gibt man das Aluminiumorganyl erst nach einer gewissen Wartezeit zu der so erhaltenen Mischung: beispielsweise 5 bis 120 min, bevorzugt 10 bis 30 min, nach dem Vermischen von Styrol und Lithiumorganyl.

25

Man kann die Initiatorzusammensetzung nach der Zugabe des Al-organyls eine gewisse Zeit reifen (altern) lassen, z.B. mindestens 2, bevorzugt mindestens 20 min. Die Reifung oder Alterung der frisch hergestellten Initiatorzusammensetzung kann in manchen Fällen vorteilhaft sein für den reproduzierbaren Einsatz in der anionischen Polymerisation. Versuche haben gezeigt, dass Initiatorkomponenten, die getrennt voneinander verwendet oder nur kurz vor der Polymerisationsinitiierung vermischt werden, in manchen Fällen weniger gut reproduzierbare Polymerisationsbedingungen und Polymereigenschaften hervorrufen. Der beobachtete Alterungsprozess ist vermutlich auf eine Komplexbildung der Metallverbindungen zurückzuführen, die langsamer als der Mischungsvorgang abläuft.

30

35

Wie beschrieben, springt in Stufe 4) die Polymerisation durch den molaren Li-Überschuß wieder an und man polymerisiert die Reaktionsmischung zum Endprodukt schlagzähes Polystyrol (HIPS).

Je nach der in Stufe 3) zugefügten Menge an Styrolmonomer kann die in Stufe 4) vorhandene Styrolmonomer-Menge ausreichen, um das gewünschte HIPS zu erhalten, oder nicht.

- 5 Im letzten Fall, wenn also ein schlagzähes Polystyrol mit geringerem Kautschukgehalt gewünscht ist, kann man in Stufe 4) vor oder während der Polymerisation weiteres Styrolmonomer hinzufügen. Diese weitere Styrolzugabe ist bevorzugt.

- 10 Sofern in beiden Stufen 3) und 4) Styrolmonomer zugefügt wird, beträgt der Anteil in Stufe 4) in der Regel 20 bis 60, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die insgesamt in den Stufen 3) und 4) zugefügte Styrolmonomermenge.

Der Kautschukgehalt, bezogen auf das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol, beträgt üblicherweise 5 bis 35, bevorzugt 14 bis 27 und insbesondere 18 bis 23 Gew.-%.

- 15 Wenn als Kautschuke bevorzugt Butadien-Styrol-Copolymere verwendet werden – wenn also der Kautschuk neben Butadien auch Styrol und/oder ein anderes Comonomer enthält – ist der Butadiengehalt des erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrols naturgemäß geringer als der Kautschukgehalt.
- 20 Bevorzugt beträgt der Butadiengehalt (unabhängig von verwendeten Kautschuk) 2 bis 25, insbesondere 8 bis 16 und besonders bevorzugt 11 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol.

- 25 Bevorzugt fügt man das Styrol in Stufe 4) während der Polymerisation hinzu. Beispielsweise kann man bei kontinuierlicher Reaktionsführung von Stufe 4) dem Polymerisationsreaktor

- die in Stufe 3) erhaltene Lösung enthaltend Kautschuk, Lösungsmittel, Al- und Li-organyl mit Al/Li-Molverhältnis > 1 [$> 0,5$], und Styrol als Verdünnungsmittel,
- 30 - das Li-organyl, bzw. die Mischung aus Li- und Al-organyl, zum Einstellen des Molverhältnisses $Al/Li < 1$ [$< 0,5$], und
- weiteres Styrolmonomer

- 35 kontinuierlich zudosieren. Die Werte in eckigen Klammern gelten bei Verwendung von Dialkylaluminiumphenolaten als Al-organyle.

Weitere Angaben

Die Polymerisation der Dienmonomeren, oder der Dienmonomeren und Styrolmonomeren, zum Kautschuk in Stufe 1) kann absatzweise oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt arbeitet man in

5 Stufe 1) absatzweise, beispielsweise in einem Rührkessel.

Die Polymerisation des Styrols in Gegenwart des Kautschuks in Stufe 4) kann absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich in Rührkesseln, Kreislaufreaktoren, Rohrreaktoren, Turmreaktoren oder Ringscheibenreaktoren erfolgen, wie in WO 98/07766 beschrieben. Bevorzugt wird die Polyme-

10 risation kontinuierlich in einer Reaktorordnung aus mindestens einem rückvermischenden (z.B. Rührkessel) und mindestens einem nicht rückvermischenden Reaktor (z.B. Turmreaktor) durchgeführt.

Der Umsatz, bezogen auf das Styrol der Hartmatrix, beträgt in der Regel über 90 %, bevorzugt über 99 %. Das Verfahren kann prinzipiell auch zu einem vollständigen Umsatz führen.

15

Nach Beendigung der Polymerisation des Styrolmonomeren (Ende von Stufe 4)) wird die Reaktion bevorzugt mit einer protischen Substanz abgebrochen. Geeignete protische Substanzen sind beispielsweise Alkohole, wie Isopropanol, Phenole; Wasser; oder Säuren, wie wäßrige

20 Kohlendioxidlösung, oder Carbonsäuren wie Ethylhexansäure.

Das bei der Kautschuksynthese mitverwendete inerte Lösungsmittel sowie sonstige Polymerisationshilfsstoffe werden danach in der Regel entfernt. Dies erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mittels Entgasung auf einem Entgasungsextruder oder mittels anderer gebräuchlicher Vor-

25 richtungen wie Teilverdampfern oder Vakuumtöpfen. Insbesondere kann man das Lösungsmittel und die Hilfsstoffe mit einer Kombination von Teilverdampfer und Vakuumtopf entfernen.

Der Gehalt an Styrolmonomeren im erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrol beträgt in der Regel maximal 50 ppm, vorzugsweise maximal 10 ppm, und der Gehalt an Styroldimeren und

30 Styroltrimeren maximal 500 ppm, vorzugsweise maximal 200 ppm, besonders bevorzugt weniger als 100 ppm. Der Gehalt an Ethylbenzol im schlagzähen Polystyrol liegt bevorzugt unter 5 ppm.

Es kann zweckmäßig sein, durch entsprechende Temperaturführung und/oder durch Zusatz von

35 Peroxiden, insbesondere solche mit hoher Zerfallstemperatur wie beispielsweise Dicumylperoxid, eine Vernetzung der Kautschukpartikel zu erreichen. Die Peroxide werden hierbei nach Beendigung der Polymerisation und gegebenenfalls Zugabe des Kettenabbruchmittels und vor der Entgasung zugegeben. Bevorzugt erfolgt jedoch nach der Polymerisation bei Temperaturen

im Bereich von 200 bis 300°C eine thermische Vernetzung der Weichphase.

Das erfindungsgemäße, schlagzähe Polystyrol kann als solches verwendet werden. Es kann jedoch auch mit anderen thermoplastischen Polymeren abgemischt werden, z.B. mit anderen

- 5 Polystyrolen, insbesondere mit anionisch oder radikalisch polymerisierten, kautschukfreien oder kautschukhaltigen (= schlagzähen) Polystyrolen mit üblichem oder besonders hohem oder besonders niedrigem Molekulargewicht.

- 10 Zur Erhöhung der Reißdehnung kann dem erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrol 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Mineralöl (Weißöl) bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, zugesetzt werden.

- 15 Die Polymere können auch andere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel in üblichen Mengen enthalten, z.B. Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe, Flamschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen. Zu diesen Additiven siehe z.B. Gächter, Müller, Plastics Additives, 4. Auflage, Hanser Verlag 1993, Reprint Nov. 1996.

- 20 Die Abmischung der erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrole mit den anderen Polymeren und den Zusatzstoffen bzw. Verarbeitungshilfsmitteln kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Knetter, Walzenstuhl oder Kalander. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" vermischt werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung auf-
- 25 geschmolzen und homogenisiert.

Aus den schlagzähen Polystyrolen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen.

- 30 Gegenstand der Erfindungen sind demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrole zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie die aus den schlagzähen Polystyrolen erhältlichen Formkörper, Folien, Fasern und Schäume.

- 35 Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an Restmonomeren bzw. -oligomeren aus. Dieser Vorteil fällt insbesondere bei styrolhaltigen Polymeren ins Gewicht, weil der geringe Gehalt an Styrol-Restmonomeren und Styrol-Oligomeren eine nachträgliche Entgasung – z.B. auf einem Entgasungsextruder, verbunden mit höheren Kosten und

nachteiliger thermischer Schädigung des Polymeren (Depolymerisation) – überflüssig macht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kommt ohne Kopplungs- oder Abbruchsmittel bei der Kautschuksynthese aus. Außerdem weist die Kautschuklösung einen höheren Feststoffgehalt auf.

- 5 Beide Merkmale stellen jeweils einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil dar: die Kautschuksynthese ist schneller und die Kapazität des Gesamtverfahrens (Kautschuksynthese plus Polymerisation der Styrol-Hartmatrix) ist dadurch verbessert. Außerdem zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren durch eine kontrollierte Retardierung der Hartmatrix-Polymerisation aus.

10

Schließlich ist der Feststoffgehalt der erhaltenen HIPS-Lösung höher als bei den Verfahren des Standes der Technik, was die Abtrennung des Lösungsmittels vereinfacht.

- 15 Die mechanischen und thermischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrols sind auf hohem Niveau. Die Verfahrensvorteile werden nicht zu Lasten der Produkteigenschaften erzielt.

Beispiele

- 20 Es wurden folgende Verbindungen verwendet, wobei "gereinigt" bedeutet, dass mit Aluminoxan gereinigt und getrocknet wurde:

- Styrol, gereinigt, von BASF,
- Butadien, gereinigt, von BASF,
- 25 - sec.-Butyllithium (s-Buli) als 12 gew.-%ige Lösung in Cyclohexan, fertige Lösung von Fa. Chemmetall,
- Triisobutylaluminium (TIBA) als 20 gew.-%ige Lösung in Toluol, fertige Lösung von Fa. Crompton,
- Toluol, gereinigt, von BASF.

30

Weiterhin wurde eine Additivmischung verwendet aus

- a) 2 Gew.-% n-Octadecyl- [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat; es wurde Irganox[®] 1076 von Ciba Specialty Chemicals verwendet,
- 35 b) 2 Gew.-% Wasser, und
- c) 96 Gew.-% Weißöl; es wurde das Mineralöl Winok[®] 70 von Wintershall verwendet.

1. Herstellung der Initiator-Retarder-Mischung

Bei 25°C wurden in einem 15 l-Rührkessel 5210 g Toluol vorgelegt und unter Rühren 500 g Styrol und 518 g der 12 gew.-%igen Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan zugegeben. Nach 5 15 min gab man 863 g der 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol hinzu und kühlte die Mischung auf 40°C. Das Molverhältnis Al/Li betrug 0,9.

2. Herstellung der Kautschuklösungen und Polymerisation der Hartmatrix

10 Es wurden zunächst folgende Kautschuke hergestellt, und danach mit Styrol zum HIPS polymerisiert, wobei die Ziffern die Blocklängen (Molekulargewichte der einzelnen Blöcke) in kg/mol angeben:

Beispiele 1a-c: Butadien-Styrol-Zweiblockcopolymere 160/22 und 165/23

15 Beispiel 2: Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer 22/165/25

Beispiel 3: Homopolybutadien 160.

In der nachfolgenden allgemeinen Vorschrift stehen die Variablen A, B, C, etc. für die Parameter, die variiert wurden, bzw. für die erhaltenen Eigenschaften. Die Einzelwerte sind in Tabelle 1 20 angegeben.

In einem absatzweise betriebenen 1500 l-Rührkessel wurden A kg Toluol vorgelegt und unter Rühren mit Monomerportion M1 versetzt. Nach Temperierung der Mischung auf 50°C gab man B ml der 12 gew.-%igen Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan, hinzu. Nach 10 min temperierte man die Mischung auf 60°C und gab Monomerportion M2 hinzu. Nach weiteren 20 min 25 kühlte man mittels Siedekühlung auf 60°C und gab Monomerportion M3 hinzu. Ebenso wurde mit den Monomerportionen M4 bis M7 verfahren: nach der Zugabe jeweils 20-30 min warten, auf 60°C kühlen, nächste Zugabe.

30 30 min nach der letzten Monomerzugabe kühlte man erneut auf 60°C und fügte C ml der 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol hinzu. Man erhielt eine Kautschuklösung mit einem Molverhältnis Al/Li von D und einem Feststoffgehalt 1 von E Gew.-%.

Die genannten Temperaturen waren Reaktorinnentemperaturen.

35 Anschließend verdünnte man diese Lösung mit F kg monomerem Styrol, wodurch man eine Mischung mit einem Feststoffgehalt 2 von G Gew.-% erhielt. Die Mischung enthielt demnach die unter H angegebenen gerundeten Anteile an Kautschuk, Toluol und Styrol.

Das Kautschukpolymer wurde mittels Gelpermeationschromatographie untersucht (GPC in Tetrahydrofuran, Kalibration mit Polybutadien- bzw. Polystyrolstandards). Die Verteilung war in allen Beispielen monomodal und der Restgehalt an Butadienmonomer betrug in allen Beispielen weniger als 10 ppm. Die Tabelle nennt unter J den Blockaufbau der Kautschuke und die Block-

5 längen (Molekulargewichte) in kg/mol.

Gemäß ^1H -Kernresonanzspektren lag der Butadienanteil des Kautschuks zu K % in der 1,2-Vinylform vor.

10 Die nachfolgende Polymerisation der Styrol-Hartmatrix wurde kontinuierlich in einem doppelwandigen 50 l-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer durchgeführt. Der Reaktor war für 25 bar Absolutdruck ausgelegt sowie mit einem Wärmeträgermedium und per Siedekühlung für isotherme Reaktionsführung temperiert.

15 In den Rührkessel wurden unter Rühren mit 115 Upm kontinuierlich L kg/h Styrol, N kg/h der obigen Kautschuklösung und P g/h der Initiator-Retarder-Mischung (siehe oben unter Nr. 1) eindosiert und bei einer konstanten Reaktoraußentemperatur von 130°C gehalten. Am Ausgang des Rührkessels betrug der Umsatz 35 bis 45 % und das Molverhältnis Al/Li in der Reaktionsmischung betrug Q.

20 Die Mischung wurde in einen gerührten 29 l-Turmreaktor gefördert, der mit zwei gleichgroßen Heizzonen (erste Zone 110°C, zweite Zone 160°C Innentemperatur) versehen war.

25 Der Austrag des Turmreaktors wies einen Feststoffgehalt 3 von R Gew.-% auf. Er wurde kontinuierlich mit 600 g/h der Additivlösung versetzt, danach durch einen Mischer geführt und schließlich durch ein auf 250°C beheiztes Rohrstück geleitet. Danach wurde über ein Druckregelventil in einen bei 300°C betriebenen Teilverdampfer gefördert und in einen bei 10 mbar Absolutdruck und 280°C betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Polymerschmelze wurde mit einer Förderschnecke ausgetragen und granuliert. Der Umsatz war quantitativ.

30 Der Restmonomergehalt des schlagzähen Polystyrols an Styrol und an Ethylbenzol wurde mittels Gaschromatographie in üblicher Weise bestimmt. Er lag in allen Beispielen unter 5 ppm Styrol bzw. unter 5 ppm Ethylbenzol.

35 In Tabelle 1 bedeuten

St	monomeres Styrol
Bu	monomeres Butadien
-	keine Zugabe

S Styrolblock
B Butadienblock.

Tabelle 1: Einzelwerte der Variablen und Eigenschaften

5

Beispiel	1a	1b 1c	2	3
Kautschuksynthese				
A Menge Toluol [kg]	321	256	321	321
M1 Monomerportion 1 [kg]	18 St	18 St	15,9 St	36 Bu
B Menge s-BuLi [ml]	560	560	500	650
M2 Monomerportion 2 [kg]	26 Bu	26 Bu	25 Bu	29,4 Bu
M3 Monomerportion 3 [kg]	31,4 Bu	31,4 Bu	20 Bu	22,7 Bu
M4 Monomerportion 4 [kg]	20 Bu	20 Bu	20 Bu	22,7 Bu
M5 Monomerportion 5 [kg]	20 Bu	20 Bu	20 Bu	22,6 Bu ³⁾
M6 Monomerportion 6 [kg]	18 Bu ⁴⁾	18 Bu ⁴⁾	16,7 Bu	-
M7 Monomerportion 7 [kg]	-	-	15,9 St ²⁾	-
C Menge TIBA [ml]	1000	1000	900	1150
D Molverhältnis Al/Li	1,12	1,12	1,13	1,12
E Feststoffgehalt 1 [Gew.-%]	30,3	35,2	30,1	30,0
F Menge Styrol [kg]	379	443	379	379
G Feststoffgehalt 2 [Gew.-%]	16,2	16,2	16,1	16,0
H Anteile [Gew.-%] Kautschuk/Toluol/St	16/49/35	16/31/53	14/49/35	16/49/35
J Blockaufbau Blocklängen [kg/mol]	B-S 160-22	B-S 165-23	S-B-S 22-165-25	B ⁵⁾ 160
K 1,2-Vinylform [%]	11,5	11,8	11,2	11,0

Beispiel	1a	1b 1c	2	3
Polymerisation der Hartmatrix				
L Feed Styrol [kg/h]	3,85	3,85	3,62	5,53
N Feed Kautschuklösung [kg/h]	12,2	12,2	12,45	10,55
P Feed Init.-Retard.-Mischung [g/h]	350	350 500 ¹⁾	350	350
Q Molverhältnis Al/Li	0,94	0,94 0,93	0,95	0,94
R Feststoffgehalt 3 [Gew.-%]	71	75	70	74

- 1) Beispiel 1b || Beispiel 1c. Bsp. 1c entspricht Bsp. 1b, wobei in Bsp. 1c 500 g/h statt 350 g/h Initiator-Retarder-Mischung verwendet wurden.
- 2) Die Styrolportion M7 wurde bereits 10 min nach der letzten Butadienportion M6 zugegeben.
- 3) Die Butadienportion M5 wurde bereits 10 min nach der vorherigen Butadienportion M4 zugegeben.
- 4) Die Butadienportion M6 wurde bereits 10 min nach der vorherigen Butadienportion M5 zugegeben.
- 5) Homopolybutadien.

3. Eigenschaften des schlagzähen Polystyrols

- 20 Das erhaltene schlagzähe Polystyrol wurde granuliert und getrocknet. Das Granulat wurde im Spritzguß bei einer Schmelzetemperatur von 220°C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 45°C zu den entsprechenden Probekörpern verarbeitet.

Es wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

25

Wärmeformbeständigkeit Vicat B: bestimmt als Vicat-Einweichungstemperatur VST, Verfahren B50 (Kraft 50 N, Heizrate 50°C/h) nach EN ISO 306, an nach EN ISO 3167 hergestellten Probekörpern.

Schmelze-Volumenfließrate MVR: bestimmt am Granulat nach EN ISO 1133 bei 200°C Prüftemperatur und 5 kg Nennlast.

- 5 Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_K : bestimmt nach EN ISO 179/1eA (= Prüfkörpertyp 1, Schlagrichtung e schmaleitig, Kerbart A V-förmig) mit gefräster Kerbe, bei 23°C.

Streckspannung σ_S und nominelle Bruchdehnung ϵ_R : jeweils bestimmt im Zugversuch nach EN ISO 527 (DIN EN ISO 527-1 und 527-2) bei 23°C.

10

Tabelle 2 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 2: Eigenschaften des schlagzähen Polystyrols

Beispiel	1a	1b	1c	2	3
Wärmeformbeständigkeit Vicat B [°C]	90,5	91,2	89,0	90,1	90,3
Fließrate MVR, 200°C, 5 kg [cm ³ /10 min]	6,2	4,7	9,6	5,1	4,8
Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_K , 23°C [kJ/m ²]	18,9	20,2	17,6	21,2	15,6
Streckspannung σ_S , 23°C [MPa]	29,8	30,2	32,1	31,3	31,2
Bruchdehnung ϵ_R , 23°C [%]	35	36	29	42	33

15

Die Beispiele zeigen, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren schlagzähe Polystyrole mit guten thermischen und mechanischen Eigenschaften herstellen lassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch anionische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - 1) aus Dienmonomeren, oder aus Dienmonomeren und Styrolmonomeren, durch anionische Polymerisation mit einem Lithiumorganyl als Initiator und unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, eine Kautschuklösung herstellt,
 - 2) der erhaltenen Kautschuklösung ein Aluminiumorganyl in einer solchen Menge zufügt, daß das Molverhältnis Aluminium/Lithium in der Kautschuklösung größer als eins ist, bzw. bei Verwendung eines Dialkylaluminiumphenolates als Aluminiumorganyl größer als 0,5 ist,
 - 3) der erhaltenen Lösung Styrolmonomer zufügt,
 - 4) der erhaltenen Mischung Lithiumorganyl, oder Lithiumorganyl und Aluminiumorganyl, in einer solchen Menge zufügt, daß das Molverhältnis Aluminium/Lithium in der Mischung kleiner als eins ist, bzw. bei Verwendung eines Dialkylaluminiumphenolates als Aluminiumorganyl kleiner als 0,5 ist, und die Mischung anionisch polymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Herstellung der Kautschuklösung in Stufe 1) keine Verbindungen mitverwendet, die retardierend auf die anionische Polymerisation wirken.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dienmonomer Butadien und als Styrolmonomer Styrol verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk ausgewählt ist aus Polybutadien und Styrol-Butadien-Blockpolymeren.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Styrol-Butadien-Blockcopolymer-Kautschuk mindestens einen Butadienblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 50 000 bis 250 000 g/mol enthält.

24

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Butadiengehalt des Kautschuks 70 bis 100 Gew.-% beträgt.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der in Stufe 1) erhaltenen Kautschuklösung 20 bis 40 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der in Stufe 3) erhaltenen Mischung 5 bis 25 Gew.-% beträgt.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Aluminium/Lithium der in Stufe 2) erhaltenen Lösung 1,01 bis 10 beträgt, bzw. bei Verwendung eines Dialkylaluminiumphenolates als Aluminiumorganyl 0,51 bis 10 beträgt.
- 15 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Aluminium/Lithium der in Stufe 4) erhaltenen Mischung 0,5 bis 0,99 beträgt, bzw. bei Verwendung eines Dialkylaluminiumphenolates als Aluminiumorganyl 0,2 bis 0,49 beträgt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe 4) vor oder während der Polymerisation weiteres Styrolmonomer zufügt.
- 20 12. Schlagzähes Polystyrol, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.
13. Verwendung des schlagzähem Polystyrols gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen.
- 25 14. Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus schlagzähem Polystyrol gemäß Anspruch 12.